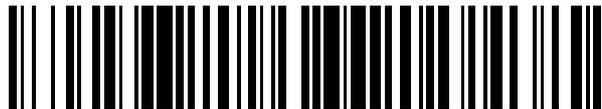


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 892**

51 Int. Cl.:

**C21B 3/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2015 PCT/EP2015/056777**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15144903**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2015 E 15715695 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 3122909**

54 Título: **Método para solidificar escoria de acero líquida**

30 Prioridad:

**28.03.2014 WO PCT/EP2014/056341**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**30.04.2018**

73 Titular/es:

**ORBIX SOLUTIONS (50.0%)  
Rue du Dria 46  
6240 Farciennes, BE y  
UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES (ULB)  
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**VAN MECHELEN, DIRK;  
BOUILLOT, FRÉDÉRIQUE;  
SHARMA, SANDHYA y  
DELPLANCKE, MARIE-PAULE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 665 892 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para solidificar escoria de acero líquida

La presente invención se refiere a un método para solidificar escoria de acero líquida con el fin de producir escoria de acero sólida, en particular, escoria de acero sólida que se puede usar, después de la trituración, como árido en la construcción. Este método comprende las etapas de verter al menos cuatro capas sucesivas de dicha escoria de acero líquida, que comprende una capa inferior, una capa superior y al menos dos capas intermedias, y enfriar la escoria de acero solidificada en el depósito aplicando agua sobre la misma. La escoria de acero líquida comprende al menos los elementos calcio, silicio y oxígeno y tiene una basicidad, definida como la relación entre su contenido de calcio, expresado como % en peso de CaO, y su contenido de silicio, expresado como % en peso de SiO<sub>2</sub>, que es mayor que 1,2, de modo que cuando se enfría lentamente, a una velocidad de enfriamiento de, por ejemplo, aproximadamente 10°C/min, se forma β-silicato dicálcico en la misma a partir de una primera temperatura.

La escoria de acero es una escoria de silicato de calcio que contiene, en particular, silicatos dicálcicos pero también otros silicatos tales como, por ejemplo, silicatos de calcio y magnesio. Un problema de dichas escorias de silicato de calcio es que, al enfriarla lentamente, por ejemplo, al aire libre, muchas de ellas se desintegran en forma de un polvo fino. Esto se debe a la formación de fases cristalinas de silicato dicálcico (C2S) que experimentan varias transformaciones de fase durante el enfriamiento de la escoria. La última transformación, que es la transformación del polimorfo β al polimorfo γ, se produce a aproximadamente 490°C, y va acompañada de una expansión de volumen del 12%. Esta expansión provoca tensiones internas elevadas en la escoria y, como resultado de ello, la desintegración de la escoria sólida en forma de un polvo fino. En contraste con las piezas de escoria de acero sólida más grandes, que se pueden triturar para producir un agregado que se puede usar en materiales de construcción tales como hormigón y asfalto, los finos no se pueden usar como tales en estas aplicaciones, entre otras cosas, debido a sus altas propiedades de absorción de agua, y por lo tanto son difíciles de valorizar.

Como se describe, por ejemplo, en el artículo "Options to prevent dicalcium silicate-driven disintegration of stainless steel slags" de Y. Pontikes *et al.*, en *Archives of Metallurgy and Materials*, volumen 55, número 4, ya se conocen varias rutas potenciales para evitar la formación de γ-silicato dicálcico. Estas rutas potenciales incluyen la estabilización química de la escoria mediante adiciones tales como boratos y fosfatos, el cambio en la composición química de la escoria mediante la adición de vidrio residual y un enfriamiento rápido (temple o granulación) de la escoria líquida.

Además, el documento de patente GB1058143 describe un método conocido denominado "pozo de escoria" para solidificar la escoria tras la adición de agua, en el que se apilan varias capas de escoria después de la retirada y el enfriamiento de la escoria.

Mediante la adición de boratos y fosfatos, se puede evitar la transición del polimorfo β al polimorfo γ del silicato dicálcico o se puede reducir, al menos, la cantidad de polimorfo γ que todavía se forma. Sin embargo, un inconveniente de los boratos es su coste relativamente alto. Además, se ha descubierto que los boratos son tóxicos, por lo que al menos en varios países están o estarán prohibidos. En Europa, por ejemplo, debido a la validez de la normativa REACH (Reglamento CE nº 1907/2006 sobre registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias y mezclas químicas), la adición de boratos crea un problema importante con respecto a la estabilización de la escoria de acero inoxidable. Los boratos se consideran tóxicos para la reproducción y forman parte de la lista de sustancias CMR (carcinógenas, mutagénicas o tóxicas para la reproducción). Los fosfatos se tienen que usar en cantidades mayores que los boratos e implican, por lo tanto, también un coste adicional relativamente alto.

Al agregar vidrio residual, o cualquier otro material que contenga una gran cantidad de sílice, como arena de cuarzo o cenizas volantes, se puede cambiar la composición química de la escoria de acero, es decir, se puede reducir la basicidad de la misma, de modo que se pueda evitar la presencia de C2S. Para evitar la formación de C2S, la composición de escoria debe cumplir cualquiera de las siguientes relaciones:

$$\text{CaO} + 0,8\text{MgO} \leq 1,20\text{SiO}_2 + 0,39\text{Al}_2\text{O}_3 (+ 1,75\text{S})$$

$$\text{CaO} \leq 0,93\text{SiO}_2 + 0,55\text{Al}_2\text{O}_3 (+ 1,75\text{S})$$

Para cumplir cualquiera de estas relaciones, se debe agregar una cantidad bastante grande de vidrio residual. Sakamoto (en "Effects of MgO based glass addition on the dusting of stainless steel slag" en *Current Advance in Material and Processes*, 14 (4): 939, 2001) demostró, por ejemplo, a escala de laboratorio que la escoria de descarbonación de acero inoxidable se pudo estabilizar con 12% en peso de vidrio residual que contenía 70-75% en peso de SiO<sub>2</sub>. Aunque el coste de tal adición de vidrio es mucho menor que el coste de la adición de borato, se requiere un procedimiento de tratamiento de escoria adicional para poder disolver una cantidad tan grande de vidrio en las ollas de escoria usadas en la industria. El calor adicional requerido para disolver el vidrio se podría generar, por ejemplo, inyectando oxígeno en la olla de escoria. Si la escoria contiene FeO, el oxígeno inyectado podría reaccionar exotérmicamente con este óxido de hierro para producir Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este tratamiento adicional implica tiempo y costes adicionales, y requiere la presencia de una cantidad suficiente de FeO en la escoria. La cantidad requerida de vidrio no se puede introducir en el propio horno de acero, puesto que las escorias de baja basicidad producen una rápida degradación refractaria y, en la fabricación de acero inoxidable, bajos rendimientos de cromo. Los

autores de la presente invención han realizado ensayos en los que se introdujo en primer lugar una cantidad relativamente grande de vidrio residual en una olla de escoria antes de verter en ella la escoria de acero líquida. Aunque el calor de la escoria líquida era lo suficientemente alto como para fundir el vidrio, un problema fue cómo mezclar el vidrio homogéneamente con la escoria líquida y esto sin demasiadas pérdidas de calor. En grandes cantidades de vidrio, sólo se derritió una parte del vidrio residual. Un inconveniente de una fusión incompleta del vidrio es que la inclusión de vidrio se puede formar en la escoria sólida que, cuando se usa como material de construcción, puede provocar una reacción de expansión perjudicial como resultado de las denominadas reacciones de silicato alcalino.

La tercera ruta para reducir o evitar la formación de  $\gamma$ -silicato dicálcico consiste en un enfriamiento rápido de la escoria de acero. Como se establece en el artículo anteriormente mencionado de Y. Pontikes *et al.*, la velocidad de enfriamiento requerida para evitar la formación de  $\gamma$ -silicato dicálcico es bastante alta. Esta velocidad de enfriamiento debe ser de aproximadamente 5°C/s. Un inconveniente de un procedimiento de enfriamiento tan rápido es que la velocidad de enfriamiento requerida no se puede lograr en un parque de escoria donde las escorias se vierten y la escoria de acero se solidifica mediante enfriamiento al aire, incluso cuando este enfriamiento al aire se ayuda rociando agua sobre la escoria solidificada. Un enfriamiento muy rápido sólo se puede lograr mediante una técnica de granulación por aire o agua en la que la escoria líquida se solidifica y se enfría con un chorro de aire o agua. Debido a este rápido enfriamiento, una gran parte de la escoria de acero solidificada es además amorfa (vidriosa), lo cual no es deseable cuando se usa la escoria de acero como un agregado en hormigón o en construcciones de carreteras. De hecho, las fases amorfas se unen con menos fuerza al cemento y también reducen el valor de piedra pulida (PSV) del agregado (determinado, por ejemplo, de acuerdo con BS EN 1097 Parte 8), que es un parámetro importante cuando se usa en construcciones de carreteras. De hecho, en la construcción de una carretera, la capa superficial necesita retener su rugosidad durante el mayor tiempo posible con el fin de proporcionar resistencia al deslizamiento para el tráfico. Cuanto mayor sea el valor de piedra pulida, más tiempo permanecerá rugoso el agregado cuando se use en la superficie de la carretera. Un último inconveniente de las técnicas de granulación por agua o aire es que se produce un agregado bastante fino, que es menos valioso que los agregados más gruesos.

Los ensayos en los que se solidifica una escoria de acero por medio de una técnica de granulación por agua se describen, por ejemplo, en el artículo "Treatments of AOD slag to Enhance Recycling and Resource Conservation" de Q. Yang en *Proceedings of Securing the Future*, Int. Conf. on Mining and the Environment, Metals and Energy Recovery, del 27 de junio al 1 de julio de 2005, Skelleftea, Suecia. El enfriamiento lento, a una velocidad media de aproximadamente 60°C/min desde 1.550°C hasta 623°C, dio como resultado un bajo contenido de vidrio (3%) pero una gran cantidad de finos (90% inferiores a 100  $\mu$ m) mientras que el enfriamiento rápido mediante granulación por agua, en menos de un minuto, dio como resultado un alto contenido de vidrio de aproximadamente 24% y un tamaño de partícula entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 3 mm.

Los ensayos de granulación por agua, en los que la escoria de acero líquida se solidifica en un minuto, también se describen en el artículo "Dissolution Behavior of Fluorine in AOD slag from the Production of Stainless Steel after Treatment for Volume Stabilization" de Q. Yang *et al.*, A. 2012 Scanmet IV: 4th International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking. Luleå: MEFOS, vol. 2, pp. 517-526. Mediante la granulación por agua, se puede evitar la presencia de  $\gamma$ -silicato dicálcico, mientras que al enfriar más lentamente la escoria, en aproximadamente 5 horas desde 1.600°C hasta la temperatura ambiente (es decir, a una velocidad media de enfriamiento de aproximadamente 5°C/min), se siguió formando  $\gamma$ -silicato dicálcico.

Los ensayos en los que se solidifica una escoria de acero por medio de una técnica de granulación por aire se describen, por ejemplo, en el artículo "Stabilization Studies of EAF Slag for Its Use as Materials in Construction" de Q. Yang *et al.*, en *Proceedings, Asiasteel*, 24 de septiembre de 2012, The Chinese Society for Metals, 6 p. En el ensayo de granulación por aire, en el que la escoria de acero se enfrió en una corriente de aire en aproximadamente un minuto, la escoria se estabilizó de modo que no se produjeron finos. En el ensayo de enfriamiento lento, en el que la escoria se volvió a enfriar en 5 horas a partir de 1.600°C, es decir, a una velocidad media de enfriamiento de aproximadamente 5°C/min, la escoria se desintegró en forma de finos.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo método para solidificar una escoria de acero líquida que permita reducir la formación de finos, o en otras palabras, la formación de  $\gamma$ -silicato dicálcico, mediante un procedimiento de enfriamiento que no requiera un enfriamiento rápido, es decir, una velocidad de enfriamiento de al menos 5°C/s, y que en particular no requiera una etapa de granulación por aire o agua, de modo que se pueda evitar la formación de cantidades relativamente grandes de fases amorfas/vítreas.

Con esta finalidad, el método de acuerdo con la presente invención se caracteriza porque

- dicho depósito tiene un fondo delimitado por paredes laterales, fondo que tiene una superficie específica de  $S \text{ m}^2$ ;
- dichas capas sucesivas de escoria de acero líquida se vierten una sobre otra en dicho depósito, teniendo al menos dichas capas intermedias un volumen de al menos  $S \times 0,03 \text{ m}^3$  y;

- dicha etapa de enfriamiento con agua se inicia después de haber vertido dicha capa superior de escoria de acero líquida en el depósito; y

- la temperatura de cada una de dichas capas intermedias, determinada como una media ponderada en volumen de la capa intermedia respectiva, se mantiene al menos hasta el inicio de dicha etapa de enfriamiento al agua, y durante al menos una hora, preferiblemente durante al menos dos horas, entre 1.300°C y una temperatura mínima que es igual o superior a dicha primera temperatura, es decir, igual o superior a la temperatura a la que se forma el  $\beta$ -silicato dicálcico cuando se enfría lentamente la escoria de acero líquida.

5 El enfriamiento lento se refiere a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min. En el método de la presente invención, la escoria de acero se enfría por medio de agua que se aplica sobre la capa superior. Debido al gran volumen de las capas de escoria de acero solidificada, y a su conductividad térmica relativamente baja, la velocidad de enfriamiento rápido de al menos 5 °C/s requerida para evitar la transición de  $\beta$ -silicato dicálcico a  $\gamma$ -silicato dicálcico no se puede lograr mediante la aplicación de agua encima de las capas solidificadas de escoria de acero. De hecho, lleva varias horas, o incluso días, para enfriar un gran volumen de escoria de acero. Sin embargo, de acuerdo con la invención se ha descubierto ahora que, incluso sin un enfriamiento rápido de la escoria de acero líquida, en particular, sin una granulación por aire o agua de la escoria de acero líquida, la formación de  $\gamma$ -silicato dicálcico se puede reducir considerablemente al mantener la escoria de acero durante un período de tiempo suficientemente largo a una temperatura relativamente alta, en particular, a una temperatura que es mayor que la temperatura a la que se forma el  $\beta$ -silicato dicálcico.

10 El método de la presente invención comprende así dos fases de enfriamiento, concretamente una primera fase de enfriamiento en la que la escoria de acero líquida se deja solidificar y se mantiene durante un período de tiempo a una temperatura relativamente alta de entre 1.300°C y la temperatura a partir de la cual se forma el  $\beta$ -silicato dicálcico, y una segunda fase de enfriamiento posterior en la que la escoria de acero solidificada se enfría adicionalmente con agua, en particular, al menos hasta que la temperatura de cada una de las capas de escoria solidificadas intermedias sea inferior a 400°C, preferiblemente inferior a 300°C y más preferiblemente inferior a 200°C. Durante esta segunda fase de enfriamiento, las capas de escoria intermedias se enfrían relativamente rápido a una temperatura que es inferior a la temperatura a la que tiene lugar la transición del polimorfo  $\beta$  al polimorfo  $\gamma$  del silicato dicálcico (que se produce en silicato dicálcico puro a una temperatura de aproximadamente 490°C).

15 La primera fase de enfriamiento pretende hacer posible la formación de fases cristalinas diferentes de las fases de silicato dicálcico. Estas fases cristalinas comprenden, en particular, fases de silicato de calcio y magnesio (CMS) tales como merwinita (C3MS2), bredigita (C7MS4) y diopsido (CMS2). Se forman por cristalización de las fases líquidas presentes en la escoria de acero y también por transformación de las fases de silicato dicálcico que se forman a temperaturas más elevadas, en particular, a partir de fases de  $\alpha$  y/o  $\alpha'$ -silicato dicálcico. Se descubrió que durante la segunda etapa de enfriamiento posterior, se forma considerablemente menos silicatos dicálcicos que se puedan explicar por el hecho de que el  $\beta$ -silicato dicálcico se forma con menos facilidad/rapidez a partir de las fases de silicato de calcio y magnesio que a partir de las fases de  $\alpha$  o  $\alpha'$ -silicato dicálcico.

20 En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, la temperatura mínima por encima de la cual se mantiene la temperatura de cada una de las capas intermedias al menos hasta el inicio de la etapa de enfriamiento con agua es igual o superior a 700°C, preferiblemente igual o superior a 750°C, más preferiblemente igual o superior a 800°C, lo más preferible igual o superior a 850°C e incluso más preferiblemente igual o superior a 900°C.

25 Estas temperaturas son todas superiores a la temperatura a la que se forma el  $\beta$ -silicato dicálcico. En silicato dicálcico puro, la transición del  $\alpha'$  al  $\beta$ -silicato dicálcico tiene lugar de hecho a 675°C. Sin embargo, se prefiere una temperatura superior, en particular, cuando se forma bredigita en la escoria de acero. La bredigita (C7MS4) es de hecho una fase metaestable que sólo es estable a temperaturas superiores. A temperaturas inferiores, se puede transformar nuevamente en fases de silicato dicálcico. Al mantener la temperatura alta, más cantidad de bredigita, si se forma, permanece por lo tanto en la escoria.

30 En otra realización preferida del método de acuerdo con la invención, la temperatura a partir de la cual se forma el  $\beta$ -silicato dicálcico en la escoria de acero al enfriar la escoria de acero líquida hasta la temperatura ambiente, se reduce añadiendo un compuesto que contiene fósforo a la escoria líquida, en particular, un compuesto que contiene fosfato y/o pirofosfato.

35 Se ha descubierto que al añadir un compuesto que contiene fósforo a la escoria de acero líquida no sólo se reduce la transición de  $\beta$  a  $\gamma$ -silicato de dicálcico, sino que también se reduce la temperatura a partir de la cual se forma el  $\beta$ -silicato dicálcico. En el método de acuerdo con la presente invención, la temperatura de las diferentes capas se puede por lo tanto mantener más fácilmente lo suficientemente alta como para evitar la formación de  $\beta$ -silicato dicálcico durante la primera fase de enfriamiento.

40 En una realización preferida adicional del método de acuerdo con la invención, la basicidad de la escoria de acero líquida, definida como la relación entre su contenido de calcio, expresado como % en peso de CaO, y su contenido

de silicio, expresado como % en peso de  $\text{SiO}_2$ , se disminuye añadiendo un material vítreo a la misma después de que la escoria de acero líquida se haya separado del acero líquido, teniendo el material vítreo otra basicidad, definida como la relación entre su contenido de calcio, expresado como % en peso de  $\text{CaO}$ , y su contenido de silicio, expresado como % en peso de  $\text{SiO}_2$ , que es inferior a 0,20, y preferiblemente inferior a 0,15. El material vítreo comprende preferiblemente al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 60% en peso de silicio expresado como  $\text{SiO}_2$ . El material vítreo comprende preferiblemente vidrio que ha sido preferiblemente triturado, en particular, vidrio de sosa-cal-sílice.

Un primer efecto de la adición del material vítreo es que la basicidad de la escoria de acero disminuye, de modo que se forma menos silicato dicálcico en la misma al enfriar. Sin embargo, el material vítreo se aplica preferiblemente en cantidades relativamente pequeñas, que se pueden disolver más fácilmente de forma homogénea en la escoria líquida, pero que no son suficientes para evitar completamente la formación de silicatos dicálcicos.

Otro efecto de la adición del material vítreo es que al enfriarse la escoria líquida se forma menos bredigita y más merwinita. A diferencia de la bredigita, la merwinita tiene la ventaja de ser una fase estable. En consecuencia, incluso cuando la temperatura de la escoria de acero durante la primera fase de enfriamiento es algo inferior, la merwinita permanece como tal en la escoria de acero y por lo tanto no puede aumentar la formación de fases de silicato dicálcico por debajo de una cierta temperatura a la que la bredigita ya no sería estable.

Otras particularidades y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto a partir de la siguiente descripción de algunas realizaciones particulares del método de acuerdo con la presente invención. Los números de referencia utilizados en esta descripción se refieren a los dibujos anexos en los que:

la Figura 1, ilustra esquemáticamente el depósito lleno con capas sucesivas de escoria de acero líquida;

la Figura 2, muestra las formaciones de fase en una escoria de AOD calculadas con el modelo Slag-A con adición manual de bredigita;

la Figura 3, es un gráfico que muestra la temperatura resultante de una mezcla de escoria de acero, a una temperatura de 1.600°C, y diferentes cantidades de vidrio a una temperatura de 25°C;

la Figura 4, muestra las fases presentes en la escoria de acero tras la adición de diferentes cantidades de vidrio, a una temperatura de 25°C, a la escoria de acero líquida a una temperatura de 1.600°C;

la Figura 5, muestra las formaciones de fase en la misma escoria de AOD que en la Figura 2, calculadas nuevamente con el modelo Slag-A con adición manual de bredigita, pero con adición de 5% de vidrio a la escoria de acero líquida;

la Figura 6, es un gráfico que muestra la relación entre la cantidad de silicatos de calcio y magnesio y la cantidad de silicatos dicálcicos en las diferentes capas de escoria de acero solidificadas del Experimento 3;

la Figura 7, es un gráfico que muestra las cantidades de silicatos de calcio y magnesio, y las cantidades de silicatos dicálcicos en las diferentes capas de escoria de acero solidificadas del Experimento 3 en función de la temperatura media calculada de cada una de las capas de escoria de acero justo antes de aplicar la siguiente capa encima de la misma;

la Figura 8 es un gráfico que muestra la relación entre la cantidad de silicatos dicálcicos en las diferentes capas de escoria de acero solidificadas del Experimento 3 en función de la temperatura media de cada una de las capas de escoria de acero justo antes de que se aplique una siguiente capa encima de la misma; y

la Figura 9 muestra la evolución de la temperatura medida en una ubicación en la capa inferior y en la primera capa intermedia del Experimento 3 en función del tiempo.

La presente invención se refiere a un método para solidificar escoria de acero líquida para producir escoria de acero sólida. La escoria de acero sólida es una escoria de silicato cálcico que puede contener diferentes fases cristalinas tales como fases de silicato dicálcico, fases de silicato de calcio y magnesio y otras fases. La escoria de acero es, en particular, una escoria de acero inoxidable. Específicamente, puede ser una escoria de AOD (descarburación con argón y oxígeno), de VOD (descarburación con oxígeno en vacío) de EAF (horno de arco eléctrico) o una combinación de las mismas. Cuando la escoria de acero consiste en materiales de escoria de acero de diferentes orígenes, no tienen que mezclarse, sino que se pueden introducir por separado uno encima del otro como se describe más adelante en la presente memoria.

Para poder valorizar al máximo la escoria de acero sólida resultante, ésta debe contener una cantidad mínima de finos, en particular, una cantidad mínima de partículas menores de 0,5 mm. Estos finos son principalmente el resultado de una desintegración de la escoria que es impulsada por la transformación de fase de  $\beta$  a  $\gamma$ -C2S irreversible que produce una expansión de volumen de aproximadamente 12%. Durante esta fase de transformación, se producen por lo tanto altas tensiones internas en la escoria, como resultado de lo cual la escoria se desintegra en forma de partículas finas. La parte más gruesa de la escoria de acero sólida se puede utilizar, después de la

trituration y el tamizado, como agregados finos o gruesos, en particular, en hormigón y asfalto. Las fases de silicato dicálcico se forman en la escoria de acero cuando la escoria de acero tiene una basicidad, definida como la relación entre su contenido de calcio, expresado como % en peso de CaO, y su contenido de silicio, expresado como % en peso de SiO<sub>2</sub>, que es superior a 1,2 de modo que la presente invención está destinada a solidificar dicho material de escoria de acero a la vez que reduce o evita la formación de finos, que tienen, en particular, un tamaño de menos de 0,5 mm.

De acuerdo con la presente invención, la cantidad de finos se reduce mediante un método de enfriamiento particular. En la práctica, la escoria líquida que se separa del acero líquido, en particular, del acero inoxidable líquido, se introduce en una olla de escoria 1 y se transporta en esta olla de escoria 1 a un parque de escoria. Cuando se introduce la escoria líquida en la olla de escoria, tiene una temperatura que suele ser superior a 1.500°C, por ejemplo, en el intervalo de 1.550°C a 1.750°C. Antes de ser transportada al parque de escoria, y durante el transporte mismo, la escoria líquida se enfría en la olla de escoria, dependiendo del tiempo de residencia en la olla de escoria.

Como se ilustra en la Figura 1, la escoria líquida 2 se vierte en diferentes capas sucesivas en un depósito 3. Este depósito 3 tiene un fondo 4 delimitado por paredes laterales 5. Las capas sucesivas comprenden al menos una capa inferior 6, una capa superior 7 y al menos dos capas intermedias 8. La capa inferior 6 es normalmente la capa que se introduce sobre el fondo 4 del depósito 3 pero también puede ser una de las capas superiores, especialmente cuando el fondo 4 del depósito está demasiado frío y/o la capa introducida sobre este fondo 4 es demasiado delgada para garantizar la temperatura mínima de la capa introducida sobre la misma. Por lo tanto, es posible que dos o incluso más capas inferiores 6 se apliquen primero en el depósito 3.

Cada una de las capas sucesivas se incorpora generalmente vaciando una olla de escoria 1 en el depósito. Sin embargo, también es posible vaciar dos o más ollas de escoria 1 al mismo tiempo, o una poco después de la otra (para que la escoria de acero de la primera olla de escoria no se haya solidificado aún, por ejemplo, con un intervalo de tiempo inferior a 5 minutos), en el depósito de manera que la escoria líquida de estas ollas de escoria 1 fluya conjuntamente y forme una capa de escoria de acero líquida 2 en el depósito 3. Después de verter la capa superior 7 en el depósito 3, se aplica agua, en particular pulverizada, sobre la escoria de acero en el depósito 3 para enfriar las capas de escoria de acero solidificadas 6-8. Esta etapa de enfriamiento con agua se inicia preferiblemente al menos una hora, preferiblemente al menos dos horas y más preferiblemente al menos tres horas después de haber vertido la capa superior 7 de escoria de acero líquida 2 en el depósito 3. De esta manera, las capas intermedias 8, que están destinadas a producir una escoria de acero sólida con menos finos, se mantienen durante más tiempo a una temperatura superior antes de enfriarlas con agua. La etapa de enfriamiento con agua se inicia preferiblemente menos de diez horas, preferiblemente menos de siete horas y más preferiblemente menos de cinco horas después de haber vertido la capa superior 7 de escoria de acero líquida en el depósito 3. De esta manera, las capas intermedias 8 no se dejan enfriar hasta una temperatura demasiado baja antes de enfriarlas más rápidamente con agua.

Una característica importante de la presente invención es, en efecto, que la temperatura de cada una de las capas intermedias 8 se debe mantener al menos hasta el inicio de la etapa de enfriamiento con agua, es decir, hasta el momento en que se aplica agua sobre la capa superior, y esto durante al menos una hora y preferiblemente durante al menos dos horas, entre 1.300°C y una temperatura mínima igual o superior a la temperatura a partir de la cual se forma el β-silicato dicálcico en la escoria de acero, cuando la escoria de acero líquida se enfría hasta la temperatura ambiente, en particular, a una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 10°C/min. Esta temperatura se puede determinar por medio de un análisis DTA (análisis térmico diferencial) en el que la escoria de acero se enfría, por ejemplo, a una velocidad de aproximadamente 10°C/min. La temperatura de cada una de las capas intermedias 8 se define en la presente memoria como una media ponderada en volumen de la capa intermedia respectiva. Si 1/3 de la capa está a una temperatura de 700°C, 1/3 a una temperatura de 720°C y 1/3 a una temperatura de 750°C, la temperatura de la capa es, por lo tanto, igual a  $1/3 \times 700^\circ\text{C} + 1/3 \times 720^\circ\text{C} + 1/3 \times 750^\circ\text{C} = 723^\circ\text{C}$ .

La temperatura mínima es preferiblemente igual o superior a 700°C, más preferiblemente igual o superior a 750°C, lo más preferible igual o superior a 800°C, y aún más preferiblemente igual o superior a 850°C o incluso igual o superior a 900°C. La temperatura de cada una de dichas capas intermedias 8 (determinada como una media ponderada en volumen de la capa intermedia respectiva 8) se mantiene, preferiblemente, antes del inicio de dicha etapa de enfriamiento al agua, durante al menos una hora, preferiblemente, durante al menos dos horas, por debajo de 1.200°C, y preferiblemente por debajo de 1.100°C.

Durante esta primera fase de enfriamiento lento, a estas temperaturas relativamente altas, se forman fases cristalinas diferentes de los silicatos dicálcicos. La escoria de acero comprende normalmente no sólo los elementos calcio, silicio y oxígeno sino también magnesio (en una cantidad que es preferiblemente superior a 4% en peso, más preferiblemente superior a 6% en peso y lo más preferible superior a 8% en peso). La presencia de magnesio provoca la formación de silicatos de calcio y magnesio, en particular, de merwinita y/o bredigita, durante la primera fase de enfriamiento a estas temperaturas relativamente altas en lugar de silicatos dicálcicos, más particularmente en lugar de α'-silicatos dicálcicos. Los silicatos dicálcicos (α o α') que se formaron a temperaturas superiores se transforman durante esta primera fase de enfriamiento en otras fases cristalinas, en particular, en fases de silicato de calcio y magnesio. Durante la fase de enfriamiento posterior con agua, estas fases cristalinas, que son diferentes

del silicato dicálcico, se transforman menos fácilmente en  $\beta$  y posteriormente en  $\gamma$ -silicato dicálcico de modo que al aumentar la cantidad de estas fases cristalinas se puede reducir considerablemente la desintegración de la escoria de acero.

5 Las capas sucesivas 6-8 de la escoria de acero líquida 2 se vierten a temperaturas predeterminadas y a intervalos de tiempo predeterminados una encima de la otra en dicho depósito 3. La temperatura de cada una de estas capas intermedias 8 se puede mantener por encima de la temperatura mínima descrita anteriormente al mantener dichas temperaturas predeterminadas lo suficientemente altas y dichos intervalos de tiempo predeterminados lo suficientemente cortos. Los intervalos de tiempo predeterminados son, en particular, inferiores a 90 minutos, preferiblemente inferiores a 75 minutos, más preferiblemente inferiores a 60 minutos y lo más preferible inferiores a 10 50 minutos. Las temperaturas predeterminadas de la escoria de acero líquida 2 después de ser vertida en dichas capas sucesivas son en particular superiores a 800°C, preferiblemente superiores a 900°C y más preferiblemente superiores a 950°C o incluso superiores a 1.000°C. Con el fin de permitir que las diferentes capas de escoria de acero líquida se solidifiquen hasta cierto punto antes de verter la siguiente capa sobre las mismas, los intervalos predeterminados entre las diferentes etapas de vertido son preferiblemente superiores a 5 minutos, más 15 preferiblemente superiores a 10 minutos y lo más preferible superiores a 15 minutos.

Las capas intermedias 8 también deben tener un espesor medio suficientemente grande para evitar un enfriamiento demasiado rápido de la escoria de acero en la capa respectiva (antes de introducir una siguiente capa sobre las mismas) y para hacer posible la producción de un agregado suficientemente grueso mediante trituración de la escoria de acero solidificada dentro de cada capa intermedia 8. Cuando el fondo 4 del depósito 3 tiene una superficie específica de  $S \text{ m}^2$ , las capas intermedias 8 deben tener cada una un volumen de al menos  $S \times 0,03 \text{ m}^3$  de modo que las capas intermedias 8 tengan un espesor medio de al menos 0,03 m. El volumen de las capas intermedias 8 es preferiblemente al menos  $S \times 0,04 \text{ m}^3$  y más preferiblemente al menos  $S \times 0,05 \text{ m}^3$ .

Las capas intermedias 8 no son, preferiblemente, demasiado gruesas de modo que la escoria de acero tenga una temperatura más uniforme dentro de cada capa. De este manera, se pueden evitar áreas demasiado calientes, en las que se podría formar, en particular,  $\alpha$ -silicato dicálcico en lugar de silicatos de calcio y magnesio durante la primera fase de enfriamiento, y/o áreas demasiado frías en las que ya se podría haber formado, en particular,  $\beta$ -silicato dicálcico. El volumen de las capas intermedias de escoria de acero líquida es, por lo tanto, preferiblemente como máximo  $S \times 0,5 \text{ m}^3$ , más preferiblemente como máximo  $S \times 0,4 \text{ m}^3$ , lo más preferible como máximo  $S \times 0,3 \text{ m}^3$  e incluso más preferiblemente como máximo  $S \times 0,2 \text{ m}^3$ .

30 La temperatura de cada una de las capas intermedias 8, determinada como una media ponderada en volumen de la capa intermedia respectiva, disminuye preferiblemente hasta una velocidad media que no es superior a 50°C/min, preferiblemente no superior a 40°C/min, más preferiblemente no superior a 30°C/min y lo más preferible no superior a 20°C/min, desde que se introduce la escoria de acero líquida hasta que la capa está cubierta por una capa intermedia adicional 8 o por dicha capa superior 7. Esta velocidad de enfriamiento lento se puede lograr permitiendo que la capa intermedia se enfríe mediante enfriamiento al aire, es decir, estando en contacto con la atmósfera. Evitar velocidades de enfriamiento más altas es ventajoso en vista del hecho de que por estas velocidades de enfriamiento relativamente bajas, la escoria de acero sólida producida contiene una menor cantidad de fases amorfas (en comparación con los procedimientos existentes en los que la escoria de acero vertida en el parque de escoria se enfría inmediatamente mediante pulverización con agua para lograr un enfriamiento rápido que limite la transición de  $\beta$ -silicato dicálcico a  $\gamma$ -silicato dicálcico). Preferiblemente, la velocidad de enfriamiento es tan baja que la escoria de acero sólida producida contiene menos de 10% en peso, preferiblemente menos de 7% en peso, y más preferiblemente menos de 5% en peso de fases amorfas. Una ventaja de cantidades tan pequeñas de fases amorfas es que los agregados producidos a partir de la escoria de acero tienen un alto valor de PSV. Aunque menos preferiblemente, se podría pulverizar una pequeña cantidad de agua sobre las diferentes capas sucesivas 6-8 para 45 acelerar la refrigeración/solidificación de la escoria de acero antes de introducir la siguiente capa encima de las mismas, pero esta cantidad no debería ser demasiado grande para evitar un enfriamiento demasiado rápido de la escoria de acero y hacer posible que se mantenga la temperatura de las capas intermedias por encima de la temperatura mínima descrita anteriormente hasta la propia etapa de enfriamiento con agua. A este respecto, el depósito está preferiblemente protegido de la lluvia.

50 Durante la etapa de enfriamiento con agua, se aplica agua sobre la capa superior de escoria de acero 7. Esta agua se aplica preferiblemente al menos hasta que la temperatura de cada una de dichas capas intermedias 8 (es decir, su temperatura media ponderada en volumen) sea inferior a 400°C, preferiblemente inferior a 300°C y más preferiblemente inferior a 200°C. La aplicación de agua sobre la capa superior de escoria de acero 7 se detiene preferiblemente cuando la temperatura de esta capa superior de escoria de acero 7 sea aún mayor que 100°C. De esta forma, toda el agua aplicada se evapora obteniéndose como resultado un material seco de escoria de acero. El agua de refrigeración se pulveriza preferiblemente sobre la capa superior de escoria de acero 7 y se aplica preferiblemente a un caudal tal que no se acumule agua sobre la capa superior de escoria de acero 7, es decir, que el caudal al que se aplica el agua sea igual o inferior a la velocidad a la que se evapora el agua. Se descubrió que de esta forma se podría lograr el enfriamiento más eficaz de las capas de escoria de acero 6-8.

Las capas de escoria de acero sucesivas 6-8 tienen preferiblemente una altura total inferior a 2,0 m, preferiblemente inferior a 1,8 m, más preferiblemente inferior a 1,6 m y lo más preferible inferior a 1,4 m. De esta manera, se puede lograr un enfriamiento suficientemente rápido de todas estas capas aplicando agua sobre la capa superior 7.

5 La escoria de acero líquida 2 tiene una basicidad predeterminada, definida como la relación entre su contenido de calcio, expresado como % en peso de CaO, y su contenido de silicio, expresado como % en peso de SiO<sub>2</sub>. Esta basicidad es, en particular, tan alta que tras un enfriamiento lento de la escoria de acero, se forman silicatos dicálcicos lo que da lugar a una desintegración (parcial) de la escoria de acero, es decir, a la denominada formación o caída de la escoria de acero. La basicidad es más particularmente superior por lo general a 1,2, en particular superior a 1,4 y con frecuencia superior a 1,6. La basicidad de las escorias EAF suele ser menor que la basicidad de las escorias de AOD o de VOD. Las escorias de EAF pueden tener, por ejemplo, una basicidad de aproximadamente 1,4, mientras que las escorias de AOD tienen, por ejemplo, una basicidad de 1,7 o incluso superior, de modo que las escorias de AOD son más propensas a la formación de polvo que las escorias EAF.

15 En el método de la presente invención, la basicidad de la escoria de acero líquida se reduce preferiblemente añadiendo un material vítreo a la misma después de que la escoria de acero líquida se haya separado del acero líquido. Este material vítreo tiene una basicidad, definida como la relación entre su contenido de calcio, expresado como % en peso de CaO, y su contenido de silicio, expresado como % en peso de SiO<sub>2</sub>, que es inferior a 0,20, y preferiblemente inferior a 0,15. El material vítreo comprende preferiblemente al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 60% en peso de silicio expresado como SiO<sub>2</sub> y que comprende en particular vidrio, preferiblemente vidrio residual, que ha sido preferiblemente triturado. El vidrio puede ser, en particular, vidrio de sosa-cal-silíce. Este vidrio está disponible como material residual y se conoce como vidrio roto reciclado. El material vítreo comprende preferiblemente magnesio, en particular, en una cantidad de al menos 1,0, preferiblemente de al menos 2,0% en peso. Una ventaja del magnesio adicional es que puede contribuir a la formación de fases de silicato de calcio y magnesio. Además, en el caso de que la escoria de acero comprenda cromo, por ejemplo, escoria de acero inoxidable, se puede formar una fase de espinela de magnesio y cromita que reduce la lixiviación de cromo de la escoria de acero.

20 El material vítreo se puede mezclar con la escoria líquida cuando la escoria líquida se vierte en la olla de escoria 1. Sin embargo, es más fácil incorporar el material vítreo por separado a la olla de escoria, en particular, incorporándolo a la olla de escoria antes de introducir (verter) la escoria de acero líquida en su interior. Los ensayos han demostrado que cuando se introduce 3% en peso de vidrio roto reciclado en la olla de escoria antes de verter la escoria de acero líquida (con una temperatura superior a 1.500°C), más del 99% del vidrio roto reciclado se disuelve en la escoria de acero líquida. Se podría disolver más vidrio reciclado en la escoria de acero líquida inyectando el vidrio roto reciclado en la escoria de acero que se está vertiendo en la olla de escoria. Cuando se inyecta, por ejemplo, aproximadamente 5% en peso de vidrio roto reciclado en el flujo de acero líquido, todo el vidrio roto reciclado se disuelve en el mismo. Los cálculos han demostrado que cuando se agrega, por ejemplo, 15% en peso de vidrio roto reciclado (con una temperatura de 25°C) a la escoria de acero líquida, la temperatura de la misma cae solamente algo más de 200°C, de modo que la escoria de acero líquida contiene suficiente calor para disolver cantidades bastante grandes de vidrio roto reciclado.

35 Sin embargo, el material vítreo se agrega a la escoria de acero líquida en una cantidad que es preferiblemente inferior a 10 partes en peso, preferiblemente inferior a 9 partes en peso y más preferiblemente inferior a 8 partes en peso, por 100 partes en peso de la escoria de acero líquida. Cuanto menor es la cantidad de material vítreo, más fácil se puede disolver homogéneamente en la escoria de acero líquida.

40 Una ventaja de la adición de un material vítreo a la escoria de acero líquida es que se reduce la basicidad de la escoria de acero líquida. Más importante, sin embargo, en combinación con el método de solidificación descrito anteriormente de la presente invención, es que la adición de un material vítreo tiene efectos sinérgicos adicionales. De hecho, la adición de vidrio reduce la formación de bredigita durante la primera fase de enfriamiento y aumenta la formación de merwinita. Este efecto ya se puede demostrar en cantidades relativamente bajas de material vítreo. La reducción de la cantidad de bredigita en favor de la formación de otras fases de silicato de calcio y magnesio tiene la importante ventaja de que, en contraste con estas otras fases, la bredigita es metaestable y puede por lo tanto dar lugar a la formación de silicato dicálcico al enfriarse la escoria de acero, en particular, durante la fase de enfriamiento con agua. Debido al gran volumen de escoria de acero solidificada presente en las diferentes capas, en realidad no es posible un enfriamiento rápido de la misma (como por enfriamiento con agua o aire).

#### **Cálculos sobre la mineralogía de la escoria y las adiciones de vidrio**

45 Los efectos descritos anteriormente del método de solidificación de la presente invención y también de los efectos especiales de la adición de vidrio en combinación con este método de solidificación se pueden explicar en base a los siguientes cálculos. Estos cálculos se realizan para una escoria media de AOD que tiene la siguiente composición:

**Tabla 1: Composición media (en % en peso) de la escoria de AOD utilizada en los cálculos según el modelo Slag-A de FactSage**

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>
51,9	30,6	1,7	1,1	7,8	6,9

Se realizaron cálculos sobre la mineralogía de equilibrio que cabría esperar a diferentes temperaturas con el modelo Slag-A de FactSage con adición manual de bredigita (Ca<sub>7</sub>MgSi<sub>4</sub>O<sub>16</sub> o C7MS4), con un intervalo de estabilidad de aproximadamente 900-1.300°C. En el comportamiento de C2S, el modelo sólo pudo predecir la transición directamente de α' a γ. β-C2S no se consideró una fase estable puesto que únicamente se forma porque es más fácil de nuclear que γ-C2S. En la práctica, se produce una transición de α'-C2S a β-C2S, y además se produce una transformación de β-C2S a γ-C2S (destrucciona y a evitar) si no se bloquea con boro (y/o temple).

La Figura 2 muestra la formación de fase en la escoria de AOD tras enfriar lentamente la misma de modo que las diferentes fases se encuentren en equilibrio a las diferentes temperaturas para las cuales se realizaron los cálculos de equilibrio. Entre estos datos calculados, se dibujaron líneas rectas. Los estados de equilibrio sólo se calcularon para un número limitado de temperaturas, más particularmente para 2.000; 1.900; 1.800; 1.700; 1.600; 1.500; 1.400; 1.300; 1.200; 1.100; 500 y 400°C. Por lo tanto, estos gráficos no muestran exactamente la temperatura a partir de la cual se forman las diferentes fases cristalinas, ni en particular la temperatura a partir de la cual se forma el β-C2S ya que no hay cálculos en el intervalo entre 1.100 y 500°C.

Las siguientes fases se indicaron en la Figura 2:

LIQ : fase líquida

α-C2S : α-silicato dicálcico = α-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

α'-C2S : α'-silicato dicálcico = α'-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

MeO : óxido de magnesio

SPINA : espinela = Me<sup>2+</sup>Me<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>

C7MS4 : bredigita = Ca<sub>7</sub>MgSi<sub>4</sub>O<sub>16</sub>

CaF<sub>2</sub>

C5T4 : Ca<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>13</sub>

C3T2 : Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

C3MS2 : merwinita = Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

β+γ-C2S : beta y gamma silicato dicálcico

C3MA4 : Ca<sub>3</sub>MgAl<sub>4</sub>O<sub>10</sub>

En la Figura 2 se puede ver que a temperaturas superiores se forma en primer lugar α-C2S. En una fase siguiente, la fase principal que se forma es bredigita. A 1.100°C, esta bredigita forma aproximadamente el 70% de la escoria. Después de un enfriamiento lento, la bredigita se transforma principalmente en merwinita y silicato dicálcico (β-C2S que posteriormente se transforma en γ-C2S: no se indica en la Figura 2). De la Figura 2 se desprende, por lo tanto, que al enfriar lentamente la escoria durante la primera fase de enfriamiento del método de la presente invención, el α-C2S que ya está presente en la escoria de acero a altas temperaturas (que se produce en la olla de escoria) se deja que desaparezca y se permite la formación de bredigita. Si no se deja que el α-C2S desaparezca debido al hecho de que la escoria no se enfría de forma suficientemente lenta durante la primera fase de enfriamiento, éste podría posteriormente transformarse más fácilmente que la bredigita y, en particular, que la merwinita, en beta y gamma silicato dicálcico.

Se realizó un cálculo adicional con el mismo modelo pero con la adición de vidrio. El vidrio tenía la siguiente composición:

**Tabla 2: Composición del vidrio (en % en peso) añadido a la escoria de AOD utilizada en los cálculos según el modelo Slag-A de FactSage**

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
7,15	70,49	2,72	0,29	3,82	12,2	2,76

Como el potasio no se modeló bien en las bases de datos de FactSage, el contenido de  $K_2O$  se añadió al contenido de  $Na_2O$ .

5 Tras la incorporación de vidrio a  $25^\circ C$  en la escoria a  $1.600^\circ C$ , la temperatura de la escoria cayó drásticamente como se muestra en la Figura 3. Este es el resultado de un cálculo adiabático de escoria y vidrio, que supone que no hay pérdidas al medioambiente o al agitar gas, etc. Cuando se añade 15% de vidrio, la temperatura desciende en más de  $200^\circ C$ .

10 La Figura 4 muestra las fases presentes en la escoria tras la adición de vidrio (% en el eje X) a la temperatura resultante del mezclamiento de la escoria con la cantidad añadida de vidrio. La Figura 4 muestra que la fracción líquida no disminuye, debido al bajo punto de fusión del vidrio y a la desaparición de la fase de C2S (de alta fusión). Cuando se añade un 15% de vidrio, la fracción líquida debería aumentar de 60 a 80%. Cuando se añade más vidrio, la fracción líquida disminuye nuevamente debido a la formación de merwinita.

15 La Figura 5 muestra las fases en la escoria en función de la temperatura para una adición de 5% en peso de vidrio. Los diferentes estados de equilibrio se han calculado a temperaturas de 1.600; 1.500; 1.400; 1.300; 1.200; 1.100; 1.000; 900; 800; 700; 600; 500; 200 y  $100^\circ C$ .

Las siguientes fases se indicaron en la Figura 5:

LIQ : fase líquida

$\alpha$ -C2S :  $\alpha$ -silicato dicálcico =  $\alpha$ - $Ca_2SiO_4$

C7MS4 : bredigita =  $Ca_7MgSi_4O_{16}$

20  $CaF_2$

CT :  $CaTiO_3$

C2A2S :  $Ca_2Al_2SiO_7$

C3MS2 : merwinita =  $Ca_3MgSi_2O_8$

N2C2S3 :  $Na_2Ca_2Si_3O_9$

25 C4S2F2 : cuspidina =  $Ca_4Si_2F_2O_7$

$\beta$ + $\gamma$ -C2S : beta y gamma silicato dicálcico

30 Al comparar la Figura 5 con la Figura 2 se puede ver que, a temperaturas superiores a  $800^\circ C$ , la cantidad de bredigita se reduce considerablemente (a  $1.100^\circ C$  desde aproximadamente 70% hasta aproximadamente 24%) mientras que la cantidad de merwinita aumenta considerablemente (a  $1.100^\circ C$  desde aproximadamente 3% hasta aproximadamente 47%). El lento procedimiento de enfriamiento, a alta temperatura, de la presente invención permite así, en combinación con la adición de vidrio, formar más merwinita estable que bredigita metaestable. Después de la adición de 5% en peso de vidrio, la nucleación de la merwinita comienza ya a una temperatura entre 1.400 y  $1.500^\circ C$  mientras que sin la adición de vidrio la nucleación de la merwinita comienza sólo a una temperatura más baja, es decir, a una temperatura entre 1.200 y  $1.300^\circ C$ . Como se ve en la Figura 5, la bredigita se convierte durante un procedimiento de enfriamiento lento adicional principalmente en silicatos dicálcicos. Asimismo, la adición de vidrio provoca una reducción de la cantidad de silicato dicálcico a temperaturas más bajas, pero esta reducción (de aproximadamente 40% a aproximadamente 24%) es considerablemente menor que el efecto de la adición de vidrio sobre las cantidades de bredigita y merwinita. El método de la presente invención permite así mejorar considerablemente el efecto de la adición de vidrio, y permite en particular lograr un efecto considerable sobre la formación de finos con sólo una cantidad limitada de vidrio.

40 Para reducir aún más la formación de finos, los boratos usuales se pueden agregar a la escoria líquida. Estos boratos reducen la transición de  $\beta$ -silicato dicálcico a  $\gamma$ -silicato dicálcico. Una ventaja adicional de la adición de boratos es que reducen la temperatura de la transformación de fase de  $\alpha'$ -C2S a  $\beta$ -C2S. En el silicato dicálcico puro,  $\alpha'$ -C2S se transforma en  $\beta$ -C2S a una temperatura de  $675^\circ C$ . Se ha llevado a cabo un análisis térmico diferencial (DTA) sobre silicato dicálcico dopado con 0,13% en peso de tetraborato disódico ( $Na_2B_4O_7$ ). La transición de fase de  $\alpha'$  a  $\beta$  tuvo lugar a una temperatura media de  $638^\circ C$ , es decir, a una temperatura que es aproximadamente  $37^\circ C$  inferior a la temperatura a la que se produce esta transición de fase sin la adición de borato.

50 Se puede lograr el mismo efecto mediante la adición de un compuesto que contiene fósforo. También se ha llevado a cabo un análisis de DTA sobre silicato dicálcico dopado con 2% en peso de una composición compuesta de aproximadamente 50% de  $CaF_2$  y aproximadamente 50% de  $\{(Ca_5(PO_4)_3OH) + (Ca_5(PO_4)_3F)\}$ . La transición de fase de  $\alpha'$  a  $\beta$  se produjo a una temperatura media de  $641^\circ C$ , es decir, a una temperatura que es aproximadamente  $34^\circ C$

inferior a la temperatura a la que se produce esta transición de fase sin la adición del compuesto que contiene fósforo. A diferencia de los boratos, dichos compuestos que contienen fósforo, en particular, compuestos que contienen fosfato y/o pirofosfato, no tienen ningún efecto tóxico y, por lo tanto, se pueden añadir libremente a la escoria de acero líquida. El compuesto que contiene fósforo no sólo reduce la transformación de  $\beta$ -C2S a  $\gamma$ -C2S sino que también reduce la temperatura a partir de la cual se forma el  $\beta$ -C2S cuando se enfría la escoria de acero líquida. De esta manera, es por lo tanto más fácil en el método de la presente invención mantener las capas de escoria de acero durante la primera fase de enfriamiento a una temperatura que es mayor que la temperatura a la que comienza a formarse el  $\beta$ -C2S en la escoria de acero.

### Resultados de los ensayos experimentales

#### 10 Experimento 1

En este experimento, las ollas con escoria en las que la escoria de AOD líquida se dejó enfriar a una temperatura inferior a 1.000°C se vaciaron formando capas en un depósito sin enfriamiento rápido con agua. Esto dio como resultado una cantidad de finos de más del 80%. Cuando se vació las ollas con escoria formando capas en el depósito cuando la escoria de acero todavía tenía una temperatura de al menos 1.000°C, y posteriormente cuando se enfrió la pila de capas rociando agua sobre ellas, se obtuvo una escoria de acero solidificada que no contenía casi ningún fino.

#### Experimento 2

Se realizó el mismo experimento, con la misma escoria de AOD, con una combinación de ollas de escoria caliente (> 1.000°C) y fría (<1.000°C). En un ensayo, la cantidad de ollas calientes fue del 55% y la cantidad de ollas frías del 45%. Esto dio como resultado un 20% de finos. Una combinación del 2% de ollas calientes y el 98% de ollas frías dio como resultado aproximadamente el 80% de finos.

#### Experimento 3

Se vaciaron 22 ollas de escoria con cantidades variables de escoria de acero líquida (AOD y EAF) a diferentes temperaturas (principalmente debido a los diferentes tiempos de residencia en las ollas de escoria) y a diferentes intervalos de tiempo en una olla de escoria con un fondo con una superficie específica de 6 x 20 m<sup>2</sup>. La altura total de la pila de capas fue de aproximadamente 1,4 m. Transcurridas 4,5 horas de haber vertido la capa superior en el depósito, se roció agua sobre la misma. La temperatura superficial de cada una de las capas se midió justo antes de verter la siguiente capa sobre la misma y la temperatura también se midió en la capa inferior y en la primera capa intermedia, es decir, en la capa aplicada sobre la capa inferior. La temperatura media de cada una de las capas justo antes de que se introdujera la siguiente capa se calculó por medio de un modelo de temperatura. Se midieron los contenidos de silicato dicálcico (C2S) y de silicato de calcio y magnesio (CMS) (suma de merwinita, bredigita y diopsido) de las diferentes capas después de la solidificación y enfriamiento de las capas. Los diferentes resultados se indican en la siguiente tabla.

**Tabla 2: Temperatura media y contenido de C2S y CMS de las diferentes capas.**

Capa	Tipo de escoria de acero	Peso (toneladas)t	Tiempo en olla de escoria (min)	Tiempo hasta la próxima capa (min)	CMS (%)	C2S (%)	Temp. media de capa (°C)
1 (superior)	AOD	38	49	135	/	/	/
2	AOD	25	71	60	54,7	22,6	1.049
3	EAF	29	110	25	52,3	20,2	1.164
4	AOD	25	37	60	/	/	/
5	EAF	15	28	90	15,6	65,6	1.175
6	EAF	29	19	55	18,9	60,4	750
7	AOD	28	40	30	24,8	61,4	1.059
8	EAF	16	25	35	21,5	56,7	1.126

Capa	Tipo de escoria de acero	Peso (toneladas)t	Tiempo en olla de escoria (min)	Tiempo hasta la próxima capa (min)	CMS (%)	C2S (%)	Temp. media de capa (°C)
9	AOD	25	17	25	44,1	12,3	1.266
10	EAF	15	18	130	37,8	44,4	635
11	EAF	23	15	30	42,3	25,4	1.111
12	AOD	20	22	75	38,5	38,3	714
13	AOD	21	13	15	28,2	29,2	842
14	EAF	22	45	90	22,7	49,4	541
15	AOD	23	10	10	34,9	34,7	1.173
16	EAF	22	6	95	22,4	37,2	688
17	EAF	17	20	40	18,1	67,2	858
18	AOD	21	22	35	66,8	16,6	1.097
19	EAF	16	18	40	31,0	47,5	774
20	AOD	21	23	90	56,8	11,6	!
21	EAF	17	20	40	12,6	71,2	639
22 (inferior)	AOD	17	23	/	62,5	5,8	/

La Figura 6 es un gráfico con una línea de tendencia lineal que ilustra la relación entre los contenidos de C2S y CMS de las diferentes capas. Se puede ver que hay una relación lineal entre estos dos contenidos. Dado que en el método de solidificación de la presente invención, la formación de CMS se mejora al mantener la escoria de acero durante un período de tiempo suficiente a una temperatura superior antes de iniciar el procedimiento de enfriamiento con agua, el contenido de C2S y, por lo tanto, la formación de finos se deberían reducir en consecuencia.

La Figura 7 es un gráfico que ilustra la relación entre los contenidos de C2S y los contenidos de CMS en función de la temperatura media de las diferentes capas justo antes del siguiente vertido, es decir, justo antes de introducir la siguiente capa. Se puede ver que generalmente la formación de C2S se suprime cuando es mayor la temperatura media de la capa justo antes de aplicar la siguiente capa sobre la anterior. Este efecto es más pronunciado para la escoria de AOD. Debido a la baja basicidad, la escoria de EAF es menos sensible a convertirse en polvo a temperaturas más bajas.

La Figura 8 es un gráfico con una línea de tendencia exponencial que ilustra la relación, para las diferentes capas de escoria de AOD, entre la temperatura media de la capa justo antes del siguiente vertido y el contenido C2S. Se puede observar que cuanto mayor es la temperatura, menor es el contenido de C2S.

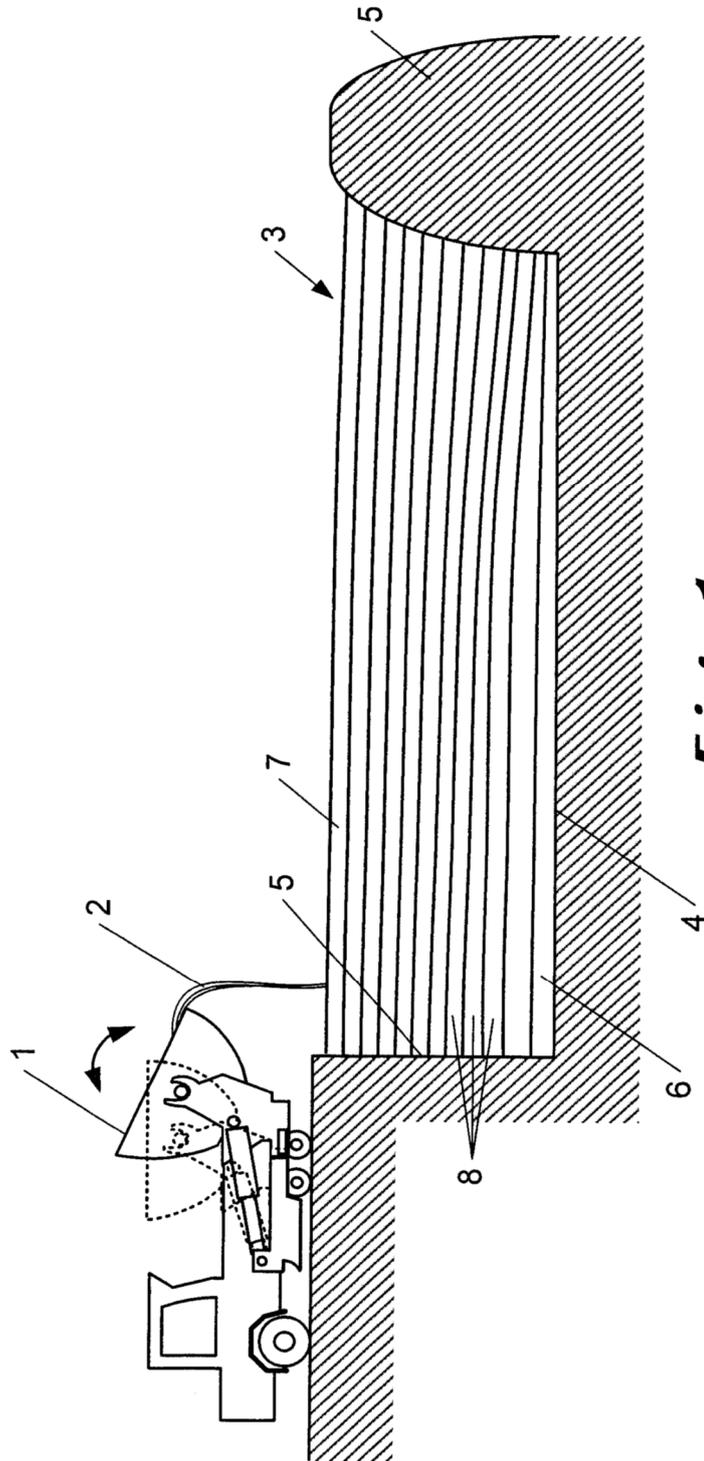
La Figura 9 es un gráfico que muestra las temperaturas medidas durante las primeras 11 horas por las sondas de temperatura en la capa inferior y en la capa aplicada justo encima de ésta (colocada a una altura de 0,07 y 0,27 m desde el fondo). Puede observarse que, a pesar del gran volumen de la primera capa de escoria de acero líquida, la temperatura cayó a un nivel inferior, es decir, a una temperatura de aproximadamente 900°C después de 11 horas, mientras que, debido al aislamiento proporcionado por esta capa inferior y el calor adicional incorporado por las capas de escoria líquidas vertidas encima de la misma, la temperatura de la segunda capa cayó inicialmente bastante rápido de aproximadamente 200°C (a aproximadamente 1.000°C), hasta que se aplicó sobre ella la siguiente capa de escoria líquida, después de lo cual la temperatura de la segunda capa permaneció casi constante a una temperatura de aproximadamente 1.050°C. A esta temperatura, la bredigita y la merwinita son las principales fases cristalinas que se forman. El método de la presente invención permite mantener esta temperatura, sin tener que aplicar calor a las capas de escoria, hasta que se establece un equilibrio, es decir, hasta que se forma una cantidad máxima de bredigita y especialmente de merwinita. Durante la siguiente fase de enfriamiento con agua, las capas de escoria solidificada se enfrían más rápidamente para evitar la formación de beta y gamma silicatos dicálcicos partiendo especialmente de las fases de bredigita. La cantidad de estas fases de bredigita se reduce preferiblemente añadiendo un compuesto vítreo tal como vidrio residual triturado a la escoria líquida.

En este experimento, se añadió una cantidad de boratos a la escoria de acero de AOD para evitar la transición de  $\beta$  a  $\gamma$ -C2S. Debido a la baja basicidad de la escoria de EAF, es decir, una basicidad de aproximadamente 1,4, no se añadió borato a la misma. La escoria de AOD tenía una basicidad de aproximadamente 1,8.

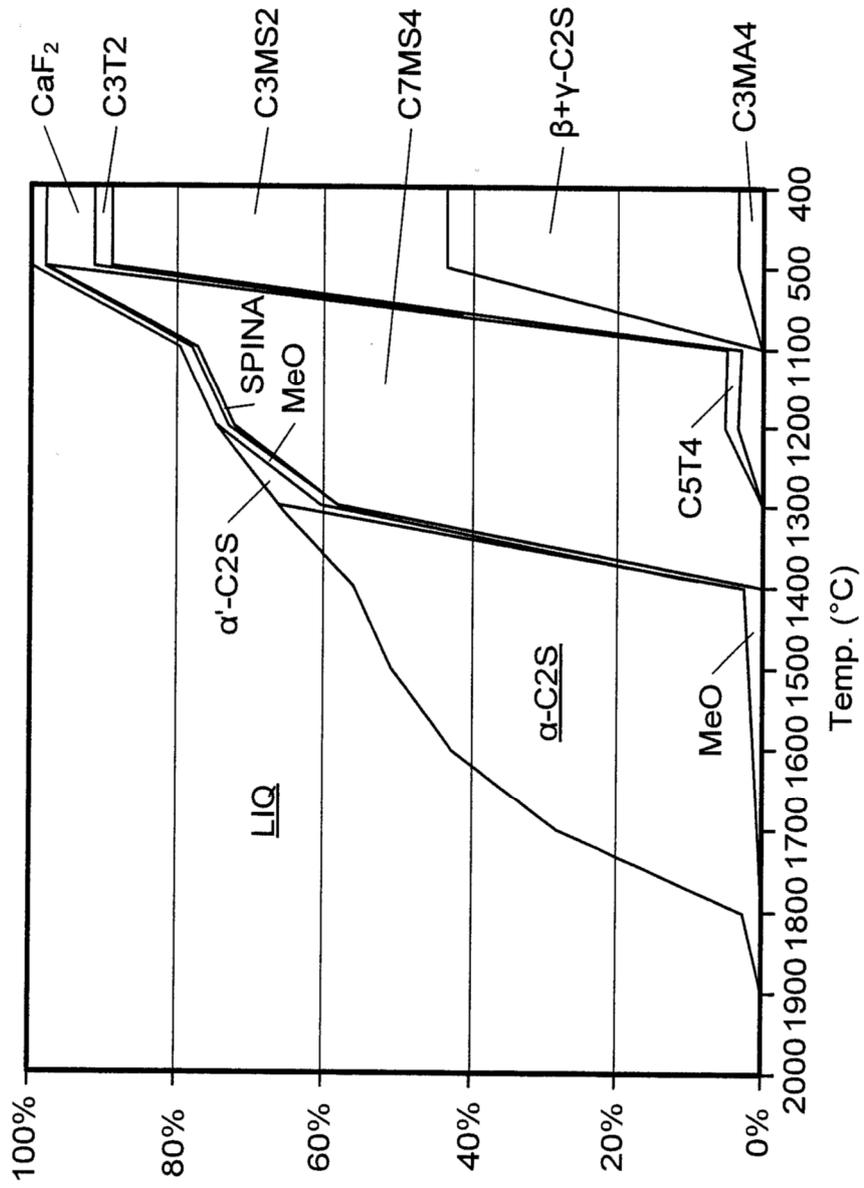
## REIVINDICACIONES

1. Un método para solidificar escoria de acero líquida (2) con el fin de producir escoria de acero sólida, en donde la escoria de acero líquida contiene al menos los elementos calcio, silicio y oxígeno y tiene una basicidad, definida como la relación entre su contenido de calcio, expresado como % en peso de CaO, y su contenido de silicio, expresado como % en peso de SiO<sub>2</sub>, que es superior a 1,2, comprendiendo dicho método las etapas de:
- 5
- verter al menos cuatro capas sucesivas (6-8) de dicha escoria de acero líquida (2) en un depósito (3), comprendiendo las capas sucesivas una capa inferior (6), una capa superior (7) y al menos dos capas intermedias (8);
  - permitir que la escoria de acero líquida (2) se solidifique en el depósito (3); y
- 10
- enfriar la escoria de acero solidificada en el depósito (3) aplicando agua sobre la escoria de acero solidificada,
- caracterizado en que
- dicho depósito (3) tiene un fondo (4) delimitado por paredes laterales (5), teniendo dicho fondo (4) una superficie específica de S m<sup>2</sup>;
- 15
- dichas capas sucesivas (6-8) de escoria de acero líquida se vierten una sobre otra en dicho depósito (3), teniendo al menos dichas capas intermedias (8) un volumen de al menos S x 0,03 m<sup>3</sup> y;
  - dicha etapa de enfriamiento con agua se inicia después de haber vertido dicha capa superior (7) de escoria de acero líquida en el depósito (3); y
- 20
- la temperatura de cada una de dichas capas intermedias (8), determinada como una media ponderada en volumen de la capa intermedia respectiva (8), se mantiene al menos hasta el inicio de dicha etapa de enfriamiento con agua, y esto durante al menos una hora, preferiblemente durante al menos dos horas, entre 1300°C y una temperatura mínima igual o superior a una primera temperatura, siendo la primera temperatura, la temperatura a partir de la cual se forma el β-silicato dicálcico en la escoria de acero cuando la escoria de acero líquida se enfría a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min hasta la temperatura ambiente.
- 25
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha temperatura mínima es igual o superior a 700°C, preferiblemente igual o superior a 750°C, más preferiblemente igual o superior a 800°C, lo más preferible igual a o superior a 850°C e incluso más preferiblemente igual o superior a 900°C.
- 30
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque dicha primera temperatura se reduce añadiendo un compuesto que contiene fósforo a la escoria líquida, en particular, un compuesto que contiene fosfato y/o pirofosfato.
- 35
4. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la basicidad de la escoria de acero líquida se reduce añadiendo un material vítreo a la misma después de que la escoria de acero líquida se haya separado del acero líquido, teniendo el material vítreo una basicidad adicional, definida como la relación entre su contenido de calcio, expresado como % en peso de CaO, y su contenido de silicio, expresado como % en peso de SiO<sub>2</sub>, que es inferior a 0,20, y preferiblemente inferior a 0,15.
- 40
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque dicho material vítreo comprende al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 60% en peso de silicio expresado como SiO<sub>2</sub>, comprendiendo dicho material vítreo preferiblemente vidrio que preferiblemente ha sido triturado, en particular, vidrio de sosa-cal-sílice.
- 45
6. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el volumen de dichas capas intermedias (8) de escoria de acero líquida es como máximo S x 0,5 m<sup>3</sup>, preferiblemente como máximo S x 0,4 m<sup>3</sup>, más preferiblemente como máximo S x 0,3 m<sup>3</sup> y lo más preferible como máximo S x 0,2 m<sup>3</sup>.
7. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicha etapa de enfriamiento con agua se inicia menos de diez horas, preferiblemente menos de siete horas y más preferiblemente menos de cinco horas después de haber vertido dicha capa superior (7) de escoria de acero líquida (2) en el depósito (3).
- 50
8. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dichas capas sucesivas (6-8) tienen una altura total de menos de 2,0 m, preferiblemente de menos de 1,8 m, más preferiblemente de menos de 1,6 m y la mayoría preferiblemente de menos de 1,4 m.
9. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dichos intervalos de tiempo predeterminados son inferiores a 90 minutos, preferiblemente inferiores a 75 minutos, más preferiblemente inferiores a 60 minutos y lo más preferible inferiores a 50 minutos.

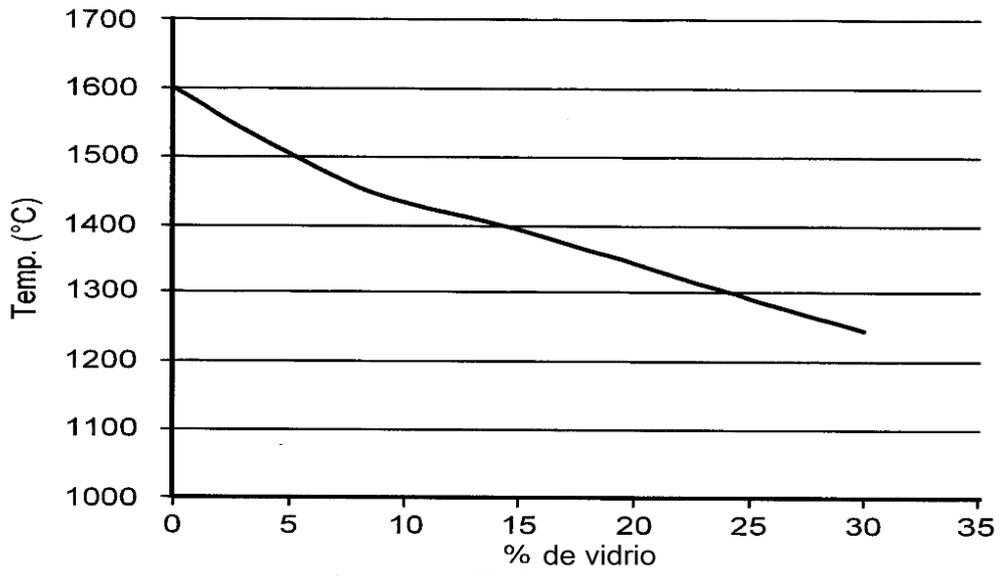
10. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque las temperaturas de la escoria de acero líquida (2) después de ser vertida en dichas capas sucesivas (6-8) son superiores a 800°C, preferiblemente superiores a 900°C y más preferiblemente superiores a 950°C.
- 5 11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la temperatura de cada una de dichas capas intermedias (8), determinada como una media ponderada en volumen de la capa intermedia (8) respectiva, cae a una velocidad media que no es superior a 50°C/min, preferiblemente no superior a 40°C/min, más preferiblemente no superior a 30°C/min y lo más preferible no superior a 20°C/min desde que se introduce hasta que es cubierta por otra capa intermedia (8) o por dicha capa superior (7).
- 10 12. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la temperatura de cada una de dichas capas intermedias (8), determinada como una media ponderada en volumen de la capa intermedia respectiva (8), se mantiene antes del inicio de dicha etapa de enfriamiento con agua, durante al menos una hora, preferiblemente durante al menos dos horas, por debajo de 1.200°C y preferiblemente por debajo de 1.100°C.
- 15 13. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque dichas capas sucesivas (6-8) de escoria de acero líquida (2) se vierten a temperaturas predeterminadas y a intervalos de tiempo predeterminados una encima de la otra en dicho depósito (3) y la temperatura de cada una de dichas capas intermedias (8), determinada como una media ponderada en volumen de la capa intermedia respectiva (8), se mantiene por encima de dicha temperatura mínima al mantener dichas temperaturas predeterminadas suficientemente altas y dichos intervalos de tiempo predeterminados suficientemente cortos.
- 20 14. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la escoria de acero solidificada se enfría aplicando agua sobre la capa superior de escoria de acero (7) al menos hasta que dicha temperatura de cada una de dichas capas intermedias sea inferior a 400°C, preferiblemente inferior a 300°C y más preferiblemente inferior a 200°C.
- 25 15. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la basicidad de la escoria de acero líquida es superior a 1,4 y en particular superior a 1,6.



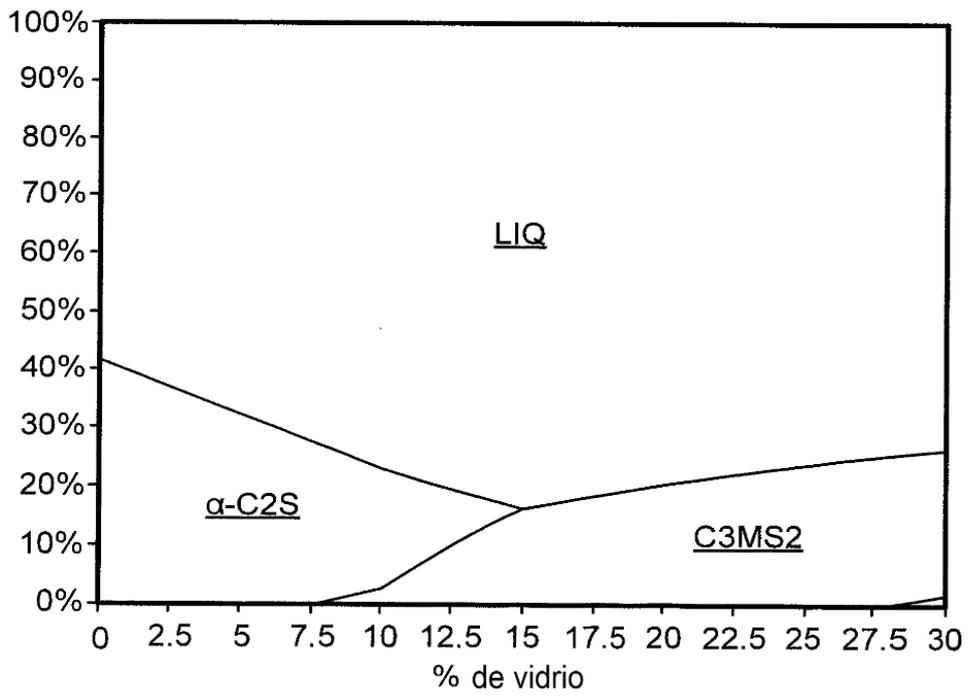
**Fig. 1**



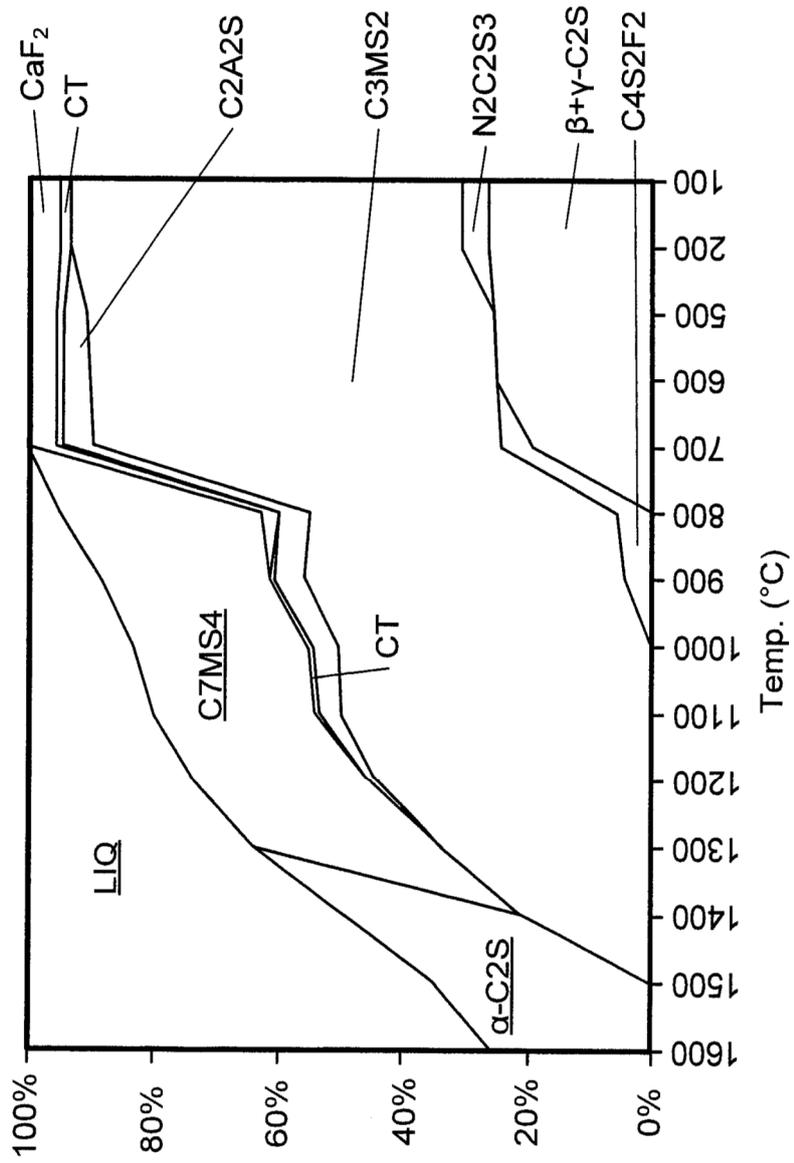
**Fig. 2**



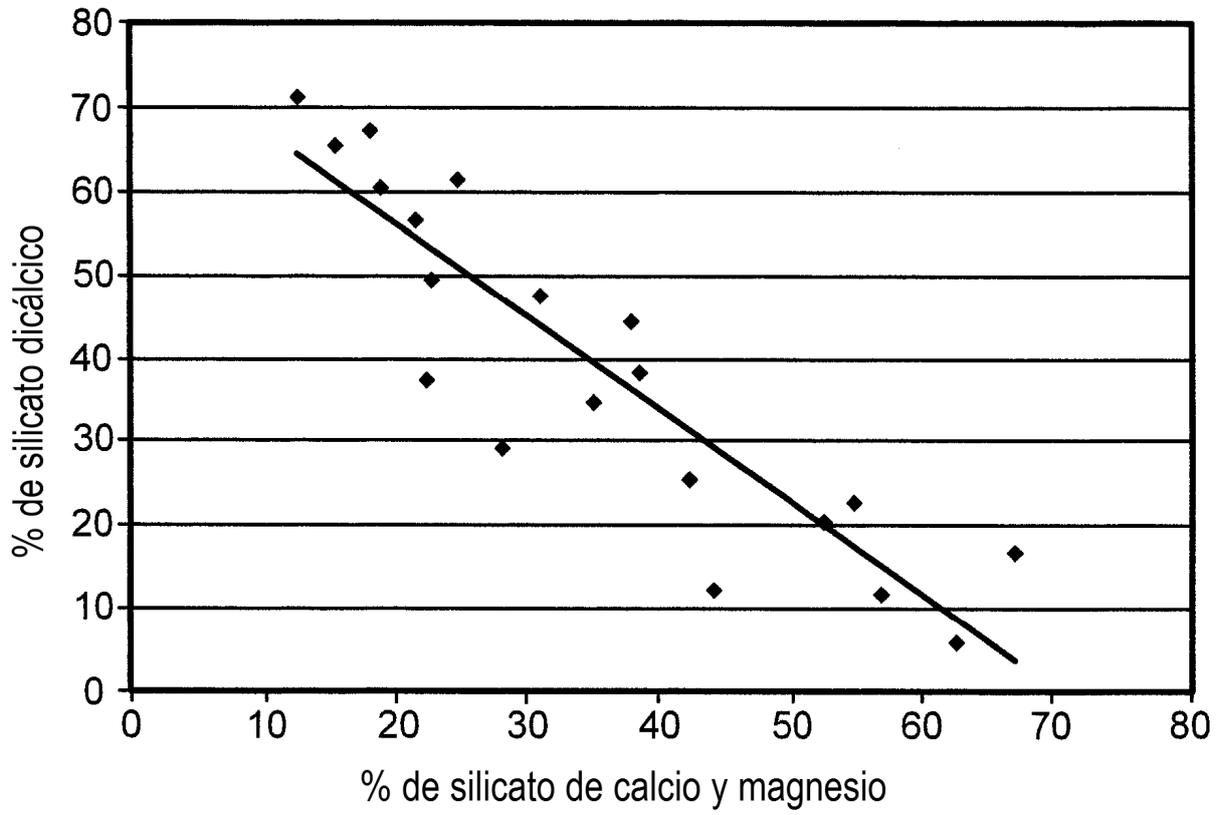
**Fig. 3**



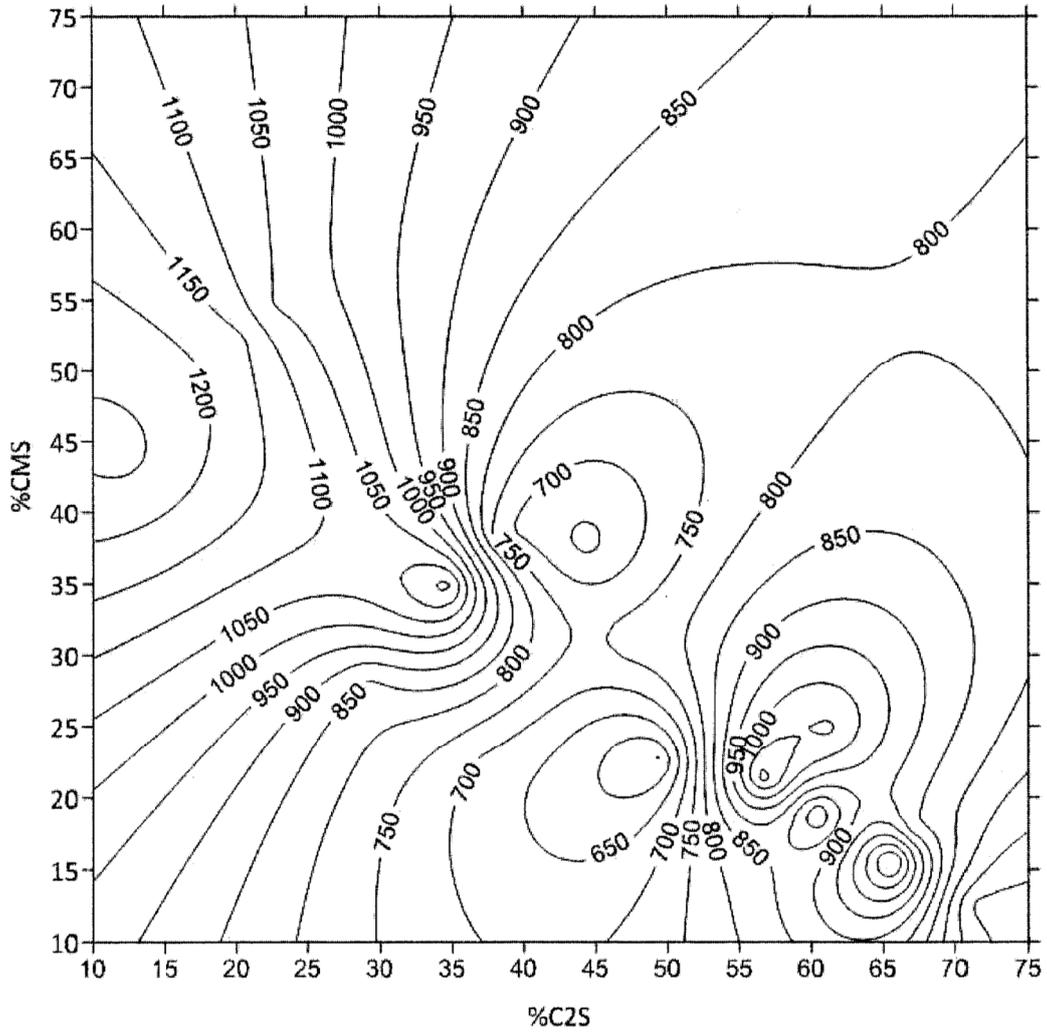
**Fig. 4**



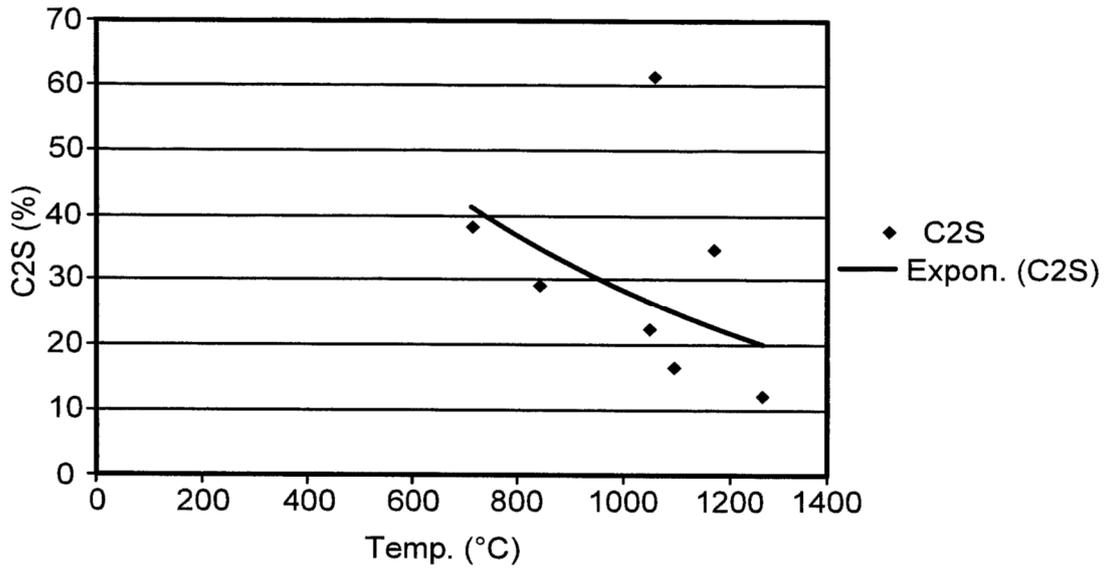
**Fig. 5**



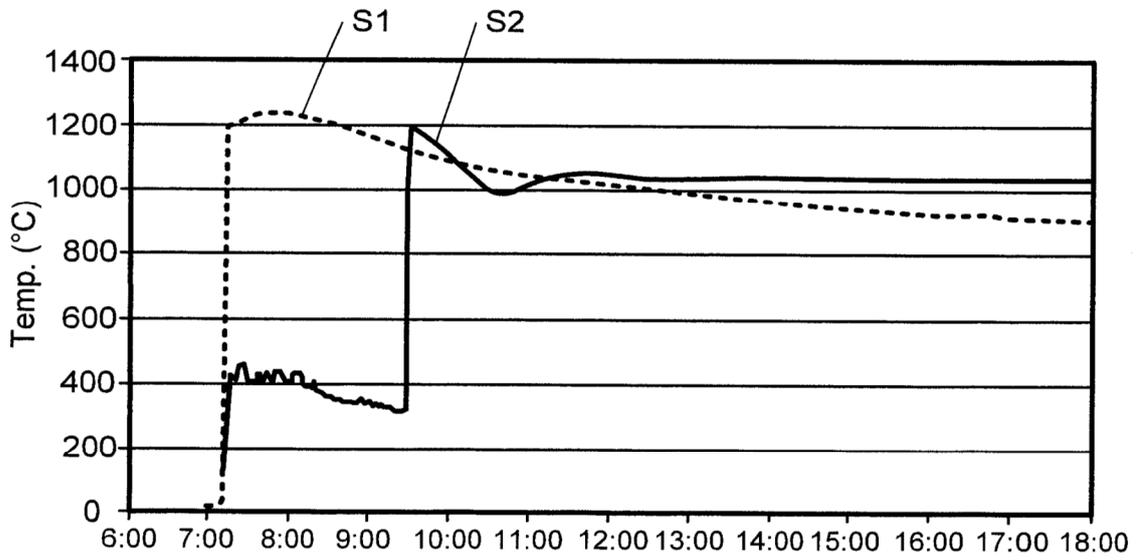
***Fig. 6***



**Fig. 7**



**Fig. 8**



**Fig. 9**